

2002/D-505
Abs**AMINATION OF REGENERATED CELLULOSE WITH HIGHLY SUBSTITUTED STARCHES AND USE OF THE THUS MODIFIED FIBRES**

Patent number: WO9637642
Publication date: 1996-11-28
Inventor: SCHRELL ANDREAS (DE); HUBER BERND (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE); SCHRELL ANDREAS (DE); HUBER BERND (DE)
Classification:
- **international:** D01F2/00; D01F2/04; D01F2/06; D01F2/10; D06P3/60; D06P3/62; D06P3/66; C08B31/12
- **europaean:** C08B31/12B, D01F2/00, D01F2/04, D01F2/06, D01F2/10
Application number: WO1996EP02084 19960515
Priority number(s): DE19951019023 19950524

Also published as:

EP0828868 (A1)
US6001995 (A1)
EP0828868 (B1)

Cited documents:

US3066032
EP0665311
EP0683251
DE1942742
DE2131560
more >>

Abstract not available for WO9637642

Abstract of correspondent: **US6001995**

PCT No. PCT/EP96/02084 Sec. 371 Date Nov. 21, 1997 Sec. 102(e) Date Nov. 21, 1997 PCT Filed May 15, 1996 PCT Pub. No. WO96/37642 PCT Pub. Date Nov. 28, 1996 Aminated cellulose fiber obtained by adding one or more starches etherified with C2-C5-alkylamines which may additionally be substituted in the alkyl moiety by 1 to 2 further hydroxyl and methoxy groups and whose amino group is a primary or C1-C4-alkyl-substituted secondary, tertiary or quaternary amino or ammonium group and having a degree of substitution between 0.1 and 3 to a viscose dope, an alkali cellulose or a cellulose solution and spinning fiber therefrom.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D01F 2/00, 2/04, 2/06, 2/10, D06P 3/60, 3/62, 3/66, C08B 31/12</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37642</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02084</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1996 (15.05.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 19 023.8 24. Mai 1995 (24.05.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHRELL, Andreas [DE/DE]; Gersthofer Strasse 13, D-65929 Frankfurt am Main (DE). HUBER, Bernd [DE/DE]; Gonsdorfer Hang 64, D-93309 Kelheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: AMINATION OF REGENERATED CELLULOSE WITH HIGHLY SUBSTITUTED STARCHES AND USE OF THE THUS MODIFIED FIBRES</p> <p>(54) Bezeichnung: AMINIERUNG VON REGENERATCELLULOSE MIT HOCHSUBSTITUIERTEN STÄRKEN UND VERWENDUNG DER MODIFIZIERTEN FASERN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Aminated regenerated cellulose fibres are produced by adding to a viscose mass, alkaline cellulose or cellulose solution one or several starches with a substitution degree from 0.1 to 3 etherified with C₂-C₅ alkylamines that may be further substituted in the alkyl residue by one or two other hydroxy and methoxy groups and whose amino group is a primary amino or ammonium group or a secondary, tertiary or quaternary amino or ammonium group substituted by C₁-C₄ alkyl groups. The thus obtained mass or solution is then spun into fibres.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Aminierte Cellulose-Regeneratfasern, hergestellt indem man einer Viskosemasse, Alkalicellulose oder Celluloselösung eine oder mehrere mit C₂-C₅-Alkylaminen, die im Alkylrest noch mit 1 bis 2 weiteren Hydroxy- und Methoxygruppen substituiert sein können und deren Aminogruppe eine primäre oder mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituierte sekundäre, tertiäre oder quartäre Amino- oder Ammoniumgruppe ist, veretherte Stärke(n) mit einem Substitutionsgrad zwischen 0, 1 und 3 beimischt und daraus Fasern spinnt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

BEST AVAILABLE COPY

Aminierung von Regeneratcellulose mit hochsubstituierten Stärken und Verwendung der modifizierten Fasern

In ihrem Färbeverhalten gleichen Viskosefasern im wesentlichen denen der Baumwollfasern. Beim derzeitigen Stand der Technik sind zum Färben cellulosischer Natur- oder Regeneratfasern alkalispendernde Mittel, sowie Elektrolyte notwendig, um befriedigende Fixiererergebnisse mit Reaktivfarbstoffen zu erzielen. Für ökologisch verbesserte Färbeverfahren stellen aber gerade diese notwendigen Zusätze nicht zu akzeptierende Umweltbelastungen dar. Für die Zukunft von zunehmender Bedeutung werden daher Regeneratfasern, aufbauend auf Cellulose, sein, die zuvor ohne zusätzliche Prozeßschritte in hoch farbstoffaffine, d.h. salz- und alkalifrei färbare, Modifikationen überführt wurden. So veränderte Fasern ähneln in ihrem chemischen Verhalten tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, und können in bestimmten Grenzen unter neutralen Bedingungen mit anionischen Farbstoffen, ohne weitere Salz- oder Alkalizusätze, gefärbt werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet werden in diesem Zusammenhang Mischgewebe, wie z.B. Polyester/modifizierte Viskose, sein, die dann einbadig gefärbt werden können.

Modifizierungen von Viskose sind in der Literatur bereits beschrieben. Die DE-A-1 948 487 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit neuartigen Färbereigenschaften. Im Verlauf der Herstellung kommen Polyaminamide zum Einsatz, die nicht nur den nativen Charakter der Faser bedeutend stören, sondern auch ein ungenügendes Echtheitsniveau der anschließenden Färbung zur Folge haben.

Auch die DE-A-1 469 062 beschäftigt sich mit "aminalisierten Fasern". Bei den Zusätzen handelt es sich um Aminoethyl- und Diethylaminoethylcellulosen in

hoher Konzentration, das Einfärben geschieht ausschließlich mit Säurefarbstoffen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Zusätze zunächst aufwendig synthetisiert und isoliert werden müssen und darüberhinaus sehr teuer sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Viskosefaser herzustellen, die bezüglich Färben sowohl mit Reaktiv- als auch mit Direktfarbstoffen bedeutend affiner ist und sich auch sonst in gewünschten Gebrauchseigenschaften positiv von den Standardfasern unterscheidet.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch Beimischen von mit aminogruppenhaltigen Verbindungen hochgradig substituierten Stärkederivaten zu einer Viskosemasse, Celluloselösung oder zu Alkalicellulose und anschließender Verspinnung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind aminierte Cellulose-Regeneratfasern, hergestellt, indem man einer Viskosemasse, Alkalicellulose oder Celluloselösung eine oder mehrere mit C_2 - C_5 -Alkylolaminen, die im Alkylrest noch mit 1 bis 2 weiteren Hydroxy- und Methoxygruppen substituiert sein können und deren Aminogruppe eine primäre oder mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituierte sekundäre, tertiäre oder quartäre Amino- oder Ammoniumgruppe ist, veretherte Stärke(n) mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3 vorzugsweise 0,11 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1, beimischt und daraus Fasern spinnt.

Die veretherten Stärkederivate haben einen Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3. Ein Substitutionsgrad von 3 bedeutet, daß jede der drei freien OH-Gruppen in jeder Glucose-Einheit verethert ist. Ein Substitutionsgrad von 0,1 bedeutet, daß statistisch in jeder zehnten Glucose-Einheit eine OH-Gruppe verethert ist.

Stärken mit einem Substitutionsgrad von etwa 0,05 sind an sich bekannt

(Houben-Weyl, 1987, Bd. E 20, Teil 3, S. 2135-2151), solche mit einem Substitutionsgrad von 0,1 und höher sind jedoch noch nicht beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch vorstehend beschriebene mit Alkylamino-Gruppen veretherete Stärkederivate mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3, vorzugsweise 0,11 bis 2.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besagte Stärkeether, deren Ethergruppe die Formel $-O-(CH_2)_x-NR_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_3^+A^-$, $-O-(CH_2)_x-NR_3^+A^-$ oder $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_3^+A^-$ hat, wobei x und y die Zahl 2 oder 3 ist, R gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und A ein Anion, beispielsweise Chlorid oder Sulfat, bedeutet. Besonders bevorzugt sind solche Stärkeether, deren Ethergruppe die Formel $-O-CH_2CH_2-NH_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N^+(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3$ hat.

Die erfindungsgemäßen Stärkeether mit besagtem hohem Substitutionsgrad sind in Wasser fließfähige bis hochviskose Massen von 1 bis 30 Pas (etwa 20 gew.-%ige wäßrige Lösung), die ohne weitere Aufarbeitung bei der Herstellung der Cellulose-Regeneratfasern der Spinnmasse, Celluloselösung oder Alkalicellulose zugesetzt werden können.

Der Polymerisationsgrad der erfindungsgemäßen Stärkeether liegt zweckmäßigerweise zwischen 100 und 1000, vorzugsweise 100 und 400, Anhydroglucoseeinheiten. Bei Polymerisationsgraden kleiner als 100 besteht die Gefahr, daß die Stärkeether nach dem Verspinnen aus der Faser ausgewaschen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Stärkeether erfolgt, indem man eine beliebige Stärke, beispielsweise Kartoffelstärke, Maisstärke oder Weizenstärke,

mit einem C₂-C₅-Alkylamin, das einen gegenüber OH-Gruppen reaktiven Substituenten, beispielsweise eine α -Chlor- β -Hydroxy-, eine 1,2-Epoxy-, eine 1-(Sulfatoethylsulfon)- oder eine Sulfatoethyl-Substitution, aufweist, bei einem pH-Wert von 9 bis 14, vorzugsweise von 9,5 bis 13, umgesetzt. Die Umsetzungstemperatur beträgt zweckmäßigerweise 40 bis 100°C. Das C₂-C₅-Alkylamin wird, je nach gewünschtem Substitutionsgrad der Stärke, im molaren Verhältnis Alkylamin:einer Anhydroglukoseeinheit von 0,1:1 bis zweckmäßigerweise 4:1 umgesetzt.

Beispiele für die vorstehend genannten Alkylamine, die zur Modifizierung der Stärke eingesetzt werden, sind Glycidyltrimethylammoniumsulfat oder -chlorid, Sulfatoethyltrimethylammoniumsulfat oder -chlorid, Aminoethylsulfat, 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammonium sulfat oder -chlorid und Aminopropylsulfatoethylsulfon.

Die zur Herstellung der aminierten Cellulose-Regeneratfasern eingesetzten Stärkeether lassen sich aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit in guter Verteilung direkt in die Spinnmasse einrühren, bevorzugt in wäßrigem Medium und gegebenenfalls mit Hilfe von Emulgatoren und zeigen mit der Viskose eine gute Verträglichkeit. Der Zusatz des fließfähigen Stärkeethers erfolgt in einer Menge von 1 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, gerechnet als Trockensubstanz, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse, vor der Fällung und Verformung. Die Filtrierbarkeit der Viskose zeigt keine Verschlechterung im Vergleich mit zusatzfreien Proben, so daß im Zuge des Spinnvorganges kein Verstopfen der Spinndüse zu beobachten ist. Die Verformung der Viskose wird nach üblichen und bekannten Methoden durchgeführt, wie z.B. mit Spinndüsen, einem nachfolgenden Fällbad, sowie gegebenenfalls weiteren Nachbehandlungsbädern.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der aminierten Cellulose-Regeneratfasern besteht darin, die genannten Stärkederivate in die

Alkalicellulose, einer Vorstufe der Viskose, miteinzurühren. Nach Xanthogenierung und Einpressen in ein saures Fällbad wird auch auf diesem Weg eine aminierte Viskosefaser erhalten.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Fasern können nach Verarbeitung zu Geweben und Gewirken nach verschiedenen Verfahren, wie Auszieh-, Klotz- und modernen Druckverfahren, wie Ink-Jet-Verfahren, ohne Einsatz von Salz oder Alkali gefärbt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man einer Viskosemasse, Celluloselösung oder Alkalicellulose besagte Stärkeether zusetzt und beispielsweise nach dem Viskosespinnverfahren oder aus der Celluloselösung Fasern spinnt, die Fasern zu einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen in Abwesenheit von zusätzlichem Elektrolytsalz oder Alkali färbt oder bedruckt.

Das textile modifizierte Fasermaterial, das in das erfindungsgemäße Färbeverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Kammzug und Stückware (Gewebe) vorliegen.

Das erfindungsgemäße Färben der modifizierten textilen Fasermaterialien erfolgt analog bekannten Färbeweisen und Druckverfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen textilen Farbstoffen und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen, jedoch mit der Ausnahme, daß für die Färbebäder, Klotzverfahren, Druckpasten und Ink-Jet-Formulierungen ein Zusatz von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt werden, nicht nötig ist und auch auf übliche Zusätze an Elektrolytsalzen verzichtet werden kann. Es wird daher bei einem

pH-Wert zwischen 4,5 und 8,5 und, bei Verwendung handelsüblicher Reaktiv- oder Direktfarbstoffe, in Gegenwart eines Elektrolytsalzgehaltes von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Färbelösung, gefärbt oder gedruckt. Ohne die erfindungsgemäße Aminierung der Cellulosefasern wäre dieser Elektrolytgehalt für ein erfolgreiches Färbeverfahren um den Faktor 20 bis 1000 zu gering.

Färbeverfahren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer und kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das Färben nach Klotz-Kaltverweilverfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixiervverfahren.

Zu den erfindungsgemäß nutzbaren Färbeverfahren zählen auch die Drucktechniken, einschließlich des Ink-Jet-Printings und des Transferdruckes.

Die Farbstoffe, die zum Färben der modifizierten Cellulose genutzt werden, sind im allgemeinen anionischer Natur. Besonders geeignet sind die faserreaktiven Textilfarbstoffe, die mit Hydroxylgruppen, beispielsweise von Cellulose, oder Amino- und Thiolgruppen, beispielsweise von Wolle und Seide, von synthetischen Polymeren, wie Polyamiden, oder auch modifizierten Polymeren, eben den aminierten Cellulosen, reagieren können und eine kovalente Bindung einzugehen vermögen. Als faserreaktive Komponente an den Textilfarbstoffen seien besonders der Sulfatoethylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chlortriazinyl-, Fluortriazinyl-, sowie Kombinationen dieser "Ankersysteme" genannt.

Als Säure- oder Direktfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von erfindungsgemäß modifizierten Cellulosefasern sind beispielsweise die Diamin-Farbstoffe, ®Sirius Lichtecht-Farbstoffe, ®Alphanol-Farbstoffe, ®Cotönerol-Farbstoffe und ®Duasyn-Farbstoffe geeignet, wie z.B. C.I. Acid Black 27 (C.I. No. 26 310), C.I. Acid Black 35 (C.I. No. 26 320), C.I. Acid Blue 113 (C.I. No. 26 360), C.I. Direct Orange 49 (C.I. No. 29 050), C.I. Direct Orange 69 (C.I.

No. 29 055), C.I. Direct Yellow 34 (C.I. No. 29 060), C.I. Direct Red 79 (C.I. No. 29 065), C.I. Direct Yellow 67 (C.I. No. 29 080), C.I. Direct Brown 126 (C.I. No. 29 085), C.I. Direct Red 84 (C.I. No. 35 760), C.I. Direct Red 80 (C.I. No. 35 780), C.I. Direct Red 194 (C.I. No. 35 785), C.I. Direct Red 81 (C.I. No. 28 160), C.I. Direct Red 32 (C.I. No. 35 790), C.I. Direct Blue 162 (C.I. No. 35 770), C.I. Direct Blue 159 (C.I. No. 35 775), C.I. Direct Black 162:1 and C.I. Direct Violet 9 (C.I. No. 27 885).

Wenn nicht anders angegeben, sind die in den nachfolgenden Beispielen angeführten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Die Molmassen der verwendeten Stärken sind üblicherweise auf eine Anhydroglucoseeinheit bezogen.

Beispiel 1

a) Herstellung des Stärkeethers:

162 g (1 mol) Kartoffelstärke, technisch trocken, werden in einem Knetter in 500 ml Wasser, in dem zuvor 26,4 g (0,66 mol) Ätznatron gelöst wurden, eingetragen. Anschließend werden zu dieser Mischung 130 g (0,6 mol) 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid als 70 %ige Lösung in Wasser gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei 60°C geknetet, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH 6 gestellt. Die Viskosität beträgt 5,6 Pas bei 50°C und 19,6 Pas bei 20°C.

Zur weiteren Charakterisierung des Stärkederivates werden 5 Teile der viskosen Masse in 100 Teilen Wasser gelöst und mittels einer Membranentsalzungstechnik von nicht umgesetztem Epoxyd und Neutralisationssalzen befreit. Das gereinigte Stärkederivat wird bis zur Trockene im Vakuum eingedampft. Die Bestimmung des

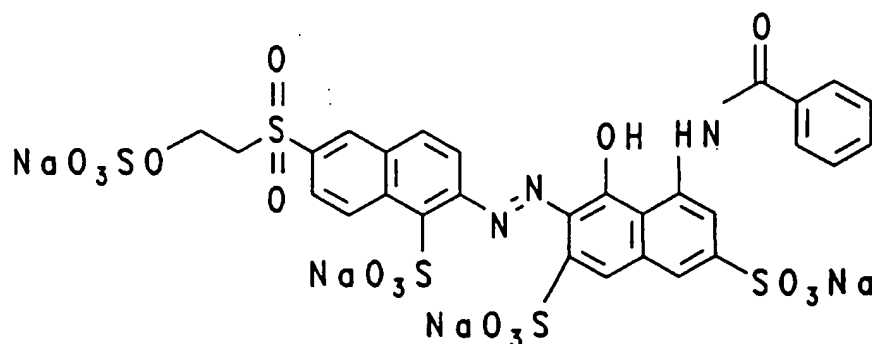
Substitutionsgrades erfolgt über eine Stickstoffbestimmung der modifizierten Stärke. Der Stickstoffgehalt betrug im vorliegenden Fall 3,5 %. Der Substitutionsgrad berechnet sich nach folgenden Formeln:

$$162 + 151/14 \times [\%N] = MW$$

$$[\%N]/14 \times MW : 100 = \text{Substitutionsgrad}$$

Die modifizierte Stärke hat damit einen Substitutionsgrad von 0,67.

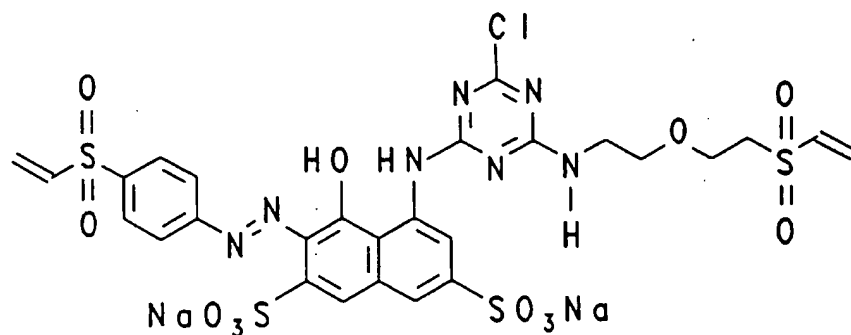
- b) Das so erhaltene Stärkederivat wird wie folgt in eine betriebsübliche Spinnviskose mit einem Cellulosegehalt von 8,9 %, einem Alkaligehalt von 5 % und einer Viskosität bei 30°C von 38 Kugelfallsekunden eingearbeitet: 50 Teile der modifizierten Stärke werden mit 436 Teilen Spinnviskose vermischt. Diese Vormischung wird in 2522 Teile Spinnviskose eingerührt.
- Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures natrium- und zinksulfathaltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet.
- c) 10 Teile dieser trockenen Viskosefasern werden dann in einer Färbeapparatur mit 100 Teilen Wasser versetzt. Man heizt auf 60°C auf und dosiert insgesamt 0,1 Teile eines 50 %igen elektrolythaltigen (vorwiegend natriumchloridhaltigen) Farbstoffpulvers der Formel, bekannt aus der DE-A-1 943 904,



über eine Zeit von 30 min zu. Nach einer Nachlaufzeit von 5 min wird die fast farblose Restflotte abgelassen und das Material nach gängigen Methoden ausgewaschen und getrocknet. Man erhält eine farbstarke tiefroter Färbung mit sehr guten Gebrauchseigenschaften.

Beispiel 2

10 Teile der entsprechend Beispiel 1 modifizierten Viskosefasern werden in einen Färbeapparat überführt und in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer wässrigen Flotte behandelt, die - bezogen auf das Warengewicht der trockenen Ware - 0,1 Teile eines Reaktivfarbstoffes der Formel, bekannt aus der EP-A-O 457 715, Beispiel 106,



gelöst enthält, behandelt. Man färbt die Faser 30 Minuten bei 60°C. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt durch Spülen und Seifen in

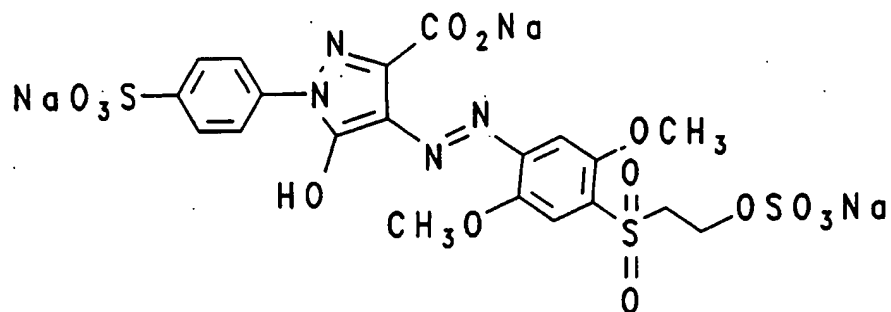
der üblichen Weise. Man erhält eine tiefrote Färbung mit sehr guten Gebrauchsechtheiten.

Beispiel 3

In eine wie unter Beispiel 1 beschriebene Spinnviskose wird eine entsprechend den folgenden Angaben synthetisierte Stärke untergemischt: 200 g (1,2 mol) Maisstärke werden in einem 2 l Kolben mit abwärtsbewegendem Rührer in 500 ml Wasser und 24 g (0,6 mol) Ätznatron eingetragen. Anschließend werden zu dieser Mischung 113 g (0,4 mol) Sulfatoethyl-trimethyl-ammoniumsulfat, gelöst in 300 ml Wasser, gegeben. Die Mischung wird 6 Stunden bei 85°C gerührt, gegebenenfalls durch weitere Wasserzugabe rührfähig gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH 6 gestellt. Der Stärkeether hat einen Substitutionsgrad von 0,3.

Das Produkt wird wie unter Beispiel 1 beschrieben in die Viskose eingerührt. Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein schwefelsaures, natrium- und zinksulfathaltiges Bad zu Fasern versponnen, in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und getrocknet.

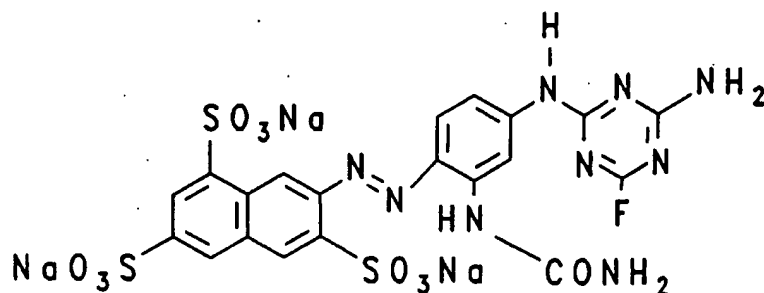
Nach dem Weben erhält man so ein textiles Viskosegewebe, das direkt in einem Färbeprozess nach dem Klotz-Verfahren weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird eine wäßrige Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des Farbstoffs der Formel



bekannt aus der EP-A-0 158 233, Beispiel 1 und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25°C auf das Gewebe aufgebracht. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird auf eine Docke gewickelt, in eine Plastikfolie gewickelt und während 4 Stunden bei 40 bis 50°C liegen gelassen und danach mit kaltem und heißem Wasser, das gegebenenfalls ein handelsübliches Tensid enthalten kann, und gegebenenfalls anschließend nochmals mit kaltem Wasser gespült und getrocknet. Es wird eine farbstarke, gleichmäßig gefärbte gelbe Färbung erhalten, die gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Reib- und Lichtechtheiten, besitzt.

Beispiel 4

Eine wie unter Beispiel 1 beschriebene modifizierte Spinnviskose wird nach den für Spinnviskosen üblichen Prozeßschritten zu einer Faser versponnen, die man in einem Ausziehverfahren ohne Salz- und Alkalizusätze reaktiv einfärbt. Dazu wickelt man 30 Teile der Viskosefaser auf eine Kreuzspule und behandelt das Garn in einer Garnfärbeapparatur, die 450 Teile, bezogen auf das Gewicht der Ware, einer Flotte, die 0,6 Teile, bezogen auf das Warenanfangsgewicht eines elektrolythaltigen Farbstoffs (überwiegend natriumchloridhaltig) der allgemeinen Formel, bekannt aus der DE-A-2 840 380, Beispiel 1

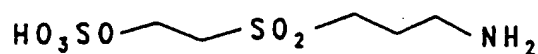


enthält und heizt auf 60°C auf, wobei die Flotte im Wechsel von innen nach außen und von außen nach innen gepumpt wird. Nach 60 min bei dieser Temperatur läßt man die Flotte ab, spült und wäscht nach den üblichen Konditionen die erhaltene Färbung nach. Man erhält eine egal gelb gefärbte Faser mit den allgemein guten Echtheiten für Reaktivfarbstoffe.

Weitere Herstellungsbeispiele 5 - 7 für modifizierte Stärkeether:

Analog zu Beispiel 1 werden jeweils 162 g Kartoffelstärke in 500 ml Wasser und 26,4 g Ätznatron eingetragen. Zu dieser Mischung werden jeweils die folgenden Modifikatoren zugegeben und wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet und der Substitutionsgrad bestimmt:

5) Aminopropylsulfatoethylsulfon der Formel



Substitutionsgrad: 0.26.

6) 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid

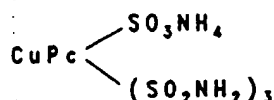
Substitutionsgrad: 0,35

- 7) Aminoethylschwefelsäure
Substitutionsgrad: 0.31

Beispiele für Färbungen mit Direktfarbstoffen:

Beispiel 8

Man verfährt entsprechend den Angaben des Beispiels 1 und erhält nach dem Weben ein textiles Viskosegewebe, das direkt in einem Färbeprozess nach dem Klotz-Verfahren weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird eine Farbstofflösung, die in 1000 Vol.-Teilen 20 Teile des Säurefarbstoffs der Formel



(Pc = Phthalocyanin)

(C.I. Direct Blue 199) und 3 Teile eines handelsüblichen nichtionogenen Benetzungsmittels gelöst enthält, mittels eines Foulards mit einer Flottenaufnahme von 80 %, bezogen auf das Gewicht des Gewebes, bei 25°C auf das Gewebe aufgebracht. Die Farbstofflösung wurde zuvor mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 gestellt. Das mit der Farbstofflösung geklotzte Gewebe wird anschließend 2 Minuten gedämpft. Die Weiterbehandlung der so erzeugten Färbung erfolgt durch Spülen und Seifen in üblicher Weise. Es resultiert eine kräftige Türkisfärbung mit sehr guten Allgemeinechtheiten.

Beispiel 9

Eine wie in Beispiel 3 modifizierte Viskose wird mittels einer oder zweier Walzen zur Führung und Spannung des Gewebes unter einem Ink-Jet-Druckwerk

durchgeführt und mit wäßrigen Lösungen von Direktfarbstoffen bedruckt. Um mehrfarbige Drucke zu erhalten, wird ein Vierfarbdruck mit den Grundfarben für die subtraktive Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz) ausgeführt. Als Cyan-Farbstoff wurden C.I. Direct Blue 199, als Gelb-Farbstoff C.I. Direct Yellow 34 (C.I. No. 29060), als Magenta-Farbstoff C.I. Direct Red 79 (C.I. No. 29065) und als Schwarz-Komponente C.I. Direct Black 162:1 verwendet. Der Drucker arbeitet nach dem "Drop on Demand"-Verfahren und der Tintentropfen wird thermisch (Bubble jet-Verfahren) erzeugt. Das bedruckte Gewebe wird anschließend 2 Minuten gedämpft und anschließend in üblicher Weise gespült und geseift. Der resultierende Druck verfügt über gute Allgemeinechtheiten.

Beispiel 10

Man arbeitet entsprechend Beispiel 6, arbeitet auf und webt.

Eine so modifizierte Viskose wird auf eine rotierende Walze aufgebracht. Ein auf der Basis der "Continuous Flow" Technik arbeitender Druckkopf gibt nun kontinuierlich Tropfen von Direktfarbstoff ab, die je nach Steuerung durch einen Computer, die Viskose erreichen oder abgelenkt werden. Um mehrfarbige Drucke zu erhalten, wird ein Vierfarbdruck mit den Grundfarben für die subtraktive Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz) ausgeführt. Als Cyan-Farbstoff wird C.I. Blue 199, als Gelb-Farbstoff C.I. Direct Yellow 34, als Magenta-Farbstoff C.I. Direct Red 81 und als Schwarz-Komponente C.I. Acid Black 35 verwendet. Das bedruckte Gewebe wird anschließend 2 Minuten gedämpft und anschließend in üblicher Weise gespült und geseift. Der resultierende Druck verfügt über gute Allgemeinechtheiten.

Beispiel 11

Eine nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellte Viskosefaser wird nach

Weiterverarbeitung nach den für Viskosefasern üblichen Prozeßschritten in ein Gewebe überführt und gefärbt.

Dazu wird das Gewebe mittels zweier Walzen zur Führung und Spannung des Gewebes unter einem Ink-Jet-Druckwerk durchgeführt und mit wäßrigen Lösungen von Direktfarbstoffen bedruckt. Der Drucker arbeitet nach dem "Drop on Demand"-Verfahren und der Tintentropfen wird durch einen Druckstoß in der Düse (Piezzo-Verfahren) erzeugt. Um mehrfarbige Drucke zu erhalten, wird ein Vierfarbdruck mit den Grundfarben für die subtraktive Farbmischung (Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz) ausgeführt. Als Cyan-Farbstoff wird C.I. Direct Blue 199, als Gelb-Farbstoff C.I. Direct Yellow 67, als Magenta-Farbstoff C.I. Direct Red 81 und als Schwarz-Komponente C.I. Acid Black 27 verwendet. Das bedruckte Gewebe wird anschließend 2 Minuten gedämpft und anschließend in üblicher Weise gespült und geseift. Der resultierende Druck verfügt über gute Allgemeinechtheiten.

Weitere Beispiele

Man verfährt entsprechend den Angaben des Beispiels 1 und färbt die modifizierte Viskosefaser unter Verwendung der nachfolgenden aufgeführten Farbstoffe und erhält ähnlich gute Ergebnisse:

C.I. Direct Violett 9	C.I. No. 27885
C.I. Direct Brown 126	C.I. No. 29085
C.I. Direct Orange 69	C.I. No. 29055
C.I. Acid Blue 113	C.I. No. 26360
C.I. Acid Blue 40	C.I. No. 62125

Patentansprüche:

- 1) Aminierte Cellulose-Regeneratfasern, hergestellt, indem man einer Viskosemasse, Alkalicellulose oder Celluloselösung eine oder mehrere mit C₂-C₅-Alkylaminen, die im Alkylrest noch mit 1 bis 2 weiteren Hydroxy- und Methoxygruppen substituiert sein können und deren Aminogruppe eine primäre oder mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituierte sekundäre, tertiäre oder quartäre Amino- oder Ammoniumgruppe ist, veretherte Stärke(n) mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3 beimischt und daraus Fasern spinnt.
- 2) Aminierte Cellulose-Regeneratfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen der veretherten Stärke $-O-(CH_2)_x-NR_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-NR_3^+A^-$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_3^+A^-$ oder $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_3^+A^-$ sind, wobei x und y die Zahl 2 oder 3, R gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und A ein Anion bedeutet.
- 3) Aminierte Cellulose-Regeneratfasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen der veretherten Stärke $-O-CH_2CH_2-NH_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3)_3^+$ oder $-O-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3$ sind.
- 4) Aminierte Cellulose-Regeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die veretherte(n) Stärke(n) in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, gerechnet als Trockengewicht, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse, zugegeben worden ist (sind).

- 5) Verfahren zur Herstellung eines gefärbten oder bedruckten Textilmaterials aus Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 aminierten Celluloseregeneratfasern zu einem Gewebe oder Gewirke verarbeitet und dieses mit einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen, in Abwesenheit von zusätzlichem Elektrolytsalz und Alkali, oder einem Säure- oder Direktfarbstoff färbt oder bedruckt.
- 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Textilmaterial bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 8,5 färbt oder bedruckt.
- 7) Eine mit einem oder mehreren C₂-C₅-Alkylaminoresten, die im Alkylrest noch mit 1 bis 2 weiteren Hydroxygruppen oder Methoxygruppen substituiert sein können und deren Aminogruppe eine primäre oder mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituierte sekundäre, tertiäre oder quartäre Amino- oder Ammoniumgruppe ist, mit einem Substitutionsgrad zwischen 0,1 und 3, vorzugsweise 0,11 und 2, veretherte Stärke.
- 8) Veretherte Stärke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen $-O-(CH_2)_x-NR_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_2$, $-O-(CH_2)_x-SO_2-(CH_2)_y-NR_3^+A^-$, $-O-(CH_2)_x-NR_3^+A^-$ oder $-O-CH_2-CHOH-CH_2-NR_3^+A^-$ sind, wobei x und y die Zahl 2 oder 3, R gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und A ein Anion, vorzugsweise Chlorid oder Sulfat, bedeutet.
- 9) Veretherte Stärke nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethergruppen $-O-CH_2CH_2-NH_2$, $-O-CH_2-CHOH-CH_2-N^+(CH_3)_3$ oder $-O-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3$ sind.

- 10) Veretherte Stärke nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsgrad zwischen 100 und 1000, vorzugsweise zwischen 100 und 400, Anhydroglucoseeinheiten liegt.
- 11) Verfahren zur Herstellung einer veretherten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Stärke mit einem C₂-C₅-Alkylamin, das einen gegenüber OH-Gruppen reaktiven Substituenten aufweist, bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14, vorzugsweise zwischen 9,5 und 13, umsetzt.
- 12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das C₂-C₅-Alkylamin eine α -Chlor- β -Hydroxy-, 1,2-Epoxy-, 1-(Sulfatoethylsulfon)-, oder Sulfatoethyl-Substitution aufweist.
- 13) Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke mit Glycidyltrimethylammoniumsulfat oder -chlorid, Sulfatoethyltrimethylammoniumsulfat oder -chlorid, Aminoethylsulfat, Aminopropylsulfatoethylsulfon oder 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumsulfat oder -chlorid umgesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No
PCT/EP 96/02084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 D01F2/00 D01F2/04 D01F2/06 D01F2/10 D06P3/60 D06P3/62 D06P3/66 C08B31/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D01F D06P C08B C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 066 032 (FUKUSHIMA O) 27 November 1962 see the whole document	1-6
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 8, 21 February 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 44681c, HASHIMOTO T ET AL: "Regenerated cellulose fibers and films" page 48; column 1; XP002012563 see abstract & JP,A,51 121 062	1-6
P,A	--- EP,A,0 665 311 (HOECHST AG) 2 August 1995 see the whole document --- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">28 October 1996</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">31.10.96</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Tarrida Torrell, J</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02084

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP,A,0 683 251 (HOECHST AG) 22 November 1995 see the whole document ---	1-6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7737 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 77-65681Y XP002012678 & JP,A,52 091 913 (NITTO BOSEKI KK) , 2 August 1977 see abstract ---	1-6
A	DE,A,19 42 742 (INST TEXTILE DE FRANCE) 5 March 1970 see the whole document ---	1-6
X	DE,A,21 31 560 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO) 5 January 1972 see page 3, line 27 - page 4, line 11 see page 8, line 34 - page 9, line 28 see page 12, line 1 - line 19; claims 1-3,6-8; examples 7-10; table 2 -----	7-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/02084

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1 - 6
2. Claims 7 - 13

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3066032	27-11-62	NONE	
EP-A-0665311	02-08-95	DE-A- 4402711	03-08-95
		DE-A- 4422758	04-01-96
		CA-A- 2141267	30-07-95
		CN-A- 1109925	11-10-95
		FI-A- 950343	30-07-95
		JP-A- 7300719	14-11-95
EP-A-0683251	22-11-95	DE-A- 4417211	23-11-95
		DE-A- 4421740	04-01-96
		CA-A- 2149504	18-11-95
		CN-A- 1119685	03-04-96
		FI-A- 952353	18-11-95
		JP-A- 8049111	20-02-96
		US-A- 5565007	15-10-96
DE-A-1942742	05-03-70	BE-A- 737759	02-02-70
		CH-B- 552096	31-07-74
		CH-A- 1274269	28-02-74
		FR-A- 1585665	30-01-70
		GB-A- 1286535	23-08-72
		US-A- 3685953	22-08-72
		US-A- 3778225	11-12-73
DE-A-2131560	05-01-72	BE-A- 768901	23-12-71
		CA-A- 951441	16-07-74
		FR-A- 2100125	17-03-72
		GB-A- 1339841	05-12-73
		NL-A- 7108759	04-01-72
		US-A- 3842005	15-10-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 96/02084

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 D01F2/00 D01F2/04 D01F2/06 D01F2/10 D06P3/60 D06P3/62 D06P3/66 C08B31/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 D01F D06P C08B C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 066 032 (FUKUSHIMA 0) 27.November 1962 siehe das ganze Dokument	1-6
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 8, 21.Februar 1977 Columbus, Ohio, US; abstract no. 44681c, HASHIMOTO T ET AL: "Regenerated cellulose fibers and films" Seite 48; Spalte 1; XP002012563 siehe Zusammenfassung & JP,A,51 121 062	1-6
P,A	--- EP,A,0 665 311 (HOECHST AG) 2.August 1995 siehe das ganze Dokument --- -/-	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28.Oktober 1996		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31.10.96
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02084

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP,A,0 683 251 (HOECHST AG) 22.November 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7737 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 77-65681Y XP002012678 & JP,A,52 091 913 (NITTO BOSEKI KK) , 2.August 1977 siehe Zusammenfassung ---	1-6
A	DE,A,19 42 742 (INST TEXTILE DE FRANCE) 5.März 1970 siehe das ganze Dokument ---	1-6
X	DE,A,21 31 560 (A. E. STALEY MANUFACTURING CO) 5.Januar 1972 siehe Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 11 siehe Seite 8, Zeile 34 - Seite 9, Zeile 28 siehe Seite 12, Zeile 1 - Zeile 19; Ansprüche 1-3,6-8; Beispiele 7-10; Tabelle 2 -----	7-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL/EP 96/02084

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Claims 1 - 6
2. Claims 7 - 13

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3066032	27-11-62	KEINE	
EP-A-0665311	02-08-95	DE-A- 4402711	03-08-95
		DE-A- 4422758	04-01-96
		CA-A- 2141267	30-07-95
		CN-A- 1109925	11-10-95
		FI-A- 950343	30-07-95
		JP-A- 7300719	14-11-95
EP-A-0683251	22-11-95	DE-A- 4417211	23-11-95
		DE-A- 4421740	04-01-96
		CA-A- 2149504	18-11-95
		CN-A- 1119685	03-04-96
		FI-A- 952353	18-11-95
		JP-A- 8049111	20-02-96
		US-A- 5565007	15-10-96
DE-A-1942742	05-03-70	BE-A- 737759	02-02-70
		CH-B- 552096	31-07-74
		CH-A- 1274269	28-02-74
		FR-A- 1585665	30-01-70
		GB-A- 1286535	23-08-72
		US-A- 3685953	22-08-72
		US-A- 3778225	11-12-73
DE-A-2131560	05-01-72	BE-A- 768901	23-12-71
		CA-A- 951441	16-07-74
		FR-A- 2100125	17-03-72
		GB-A- 1339841	05-12-73
		NL-A- 7108759	04-01-72
		US-A- 3842005	15-10-74